Über das kryoskopische Verhalten von Polydepsiden.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
im November 1939
von
Julius Fessler
aus München

Berichterstatter: Geheimrat Professor Dr. H. Wieland
Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1939

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Liebigs Annalen der Chemie 541. Band (1939)

Über anormale osmotische Effekte an Kettenmolekülen. II.

Synthese und kryoskopisches Verhalten von Poly-depsiden[1]);

von *Friedrich Klages*, *Fritz Kircher*[2]) und *Julius Fessler*[3]).

Mit 4 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 2. August 1939.)

In der 1. Mitteilung konnte folgendes gezeigt werden:

Die *Hendeka-methyl-cellotriose* erweist sich auf Grund des partiellen Abbaus sowie nichtosmotischer Mol.-Gew.-Bestimmungen (Dialysengeschwindigkeit) eindeutig als Trisaccharid, und aus analogen Gründen ist auch an der Trisaccharid-natur der *Hendeka-methyl-raffinose* kein Zweifel möglich. Trotzdem verhalten sich beide Zucker [ersterer in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hess u. Ulmann[4])] in wäßriger Lösung in gewissen Konzentrationsbereichen osmotisch (bzw. kryoskopisch) wie ein Monosaccharid. Da methodische Fehlerquellen weitgehend ausgeschlossen werden konnten, wurde dieser Effekt und damit auch die zahlreichen von Hess u. Mitarbeitern[5]) im Sinne kleiner Molekulargewichte gedeuteten ähnlichen Beobachtungen an hochmolekularen Cellulose-derivaten, als osmotischer Anomalie-effekt gedeutet, der sicher unabhängig von der hochmolekularen Natur und auch dem chemischen Aufbauprinzip der Cellulose ist.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchung erschien es vor allem wünschenswert, durch Untersuchung auch anderer Substanzgruppen die Allgemeingültigkeit dieses neuen Effektes, insbesondere seine Unabhängigkeit von der Kohlehydratnatur, nachzuweisen, und dann zu organischen Lösungsmitteln mit größerer Gefrierpunktskonstante überzugehen, da die bisher beobachteten Effekte in wäßriger Lösung infolge der

[1]) 1. Mitt.: A. 520, 71 (1935).
[2]) 1. Teil der Dissertation, München 1940.
[3]) Dissertation, München 1940.
[4]) Hess und Ulmann, A. 498, 77 (1932).
[5]) Ausführliche Literaturzusammenstellung vgl. 1. Mitt.

ungünstigen kryoskopischen Eigenschaften des Wassers sehr nahe an der Fehlergrenze lagen und dadurch eine gewisse Unsicherheit aufwiesen.

Als Modellsubstanzen für die Kohlenhydrate wählten wir die schon in der 1. Mitteilung vorgeschlagenen *Poly-depside*, die den Kohlenhydraten gegenüber den Vorteil der leichten synthetischen Zugänglichkeit besitzen und, wie kaum eine andere Verbindungsklasse, den Oligo-sacchariden im physikalischen Aufbau so ähnlich sind, daß bei Richtigkeit unserer Anschauungen ein ähnliches osmotisches Verhalten zu erwarten war. Als synthetische und krystallisierende Substanzen relativ niederen Mol.-Gew. bieten sie außerdem, wie die Oligo-saccharide, den Vorteil des völligen Ausschlusses der bei hochmolekularen Verbindungen so schwer übersehbaren Komplikationsmöglichkeiten.

Da die bisher in der Literatur beschriebenen Poly-depside mit drei und mehr Ringgliedern — von welcher Molekülgröße ab nach den Erfahrungen bei den Oligo-sacchariden erst das Auftreten des gesuchten Effektes zu erwarten war — wenig zahlreich sind, und auch aus anderen Gründen für vorliegende Untersuchung nicht geeignet erschienen, haben wir uns entschlossen, die erforderlichen Verbindungen nach den für diese Untersuchung zweckmäßigsten Gesichtspunkten selbst zu synthetisieren.

I. Polydepsid-synthesen (Fritz Kircher).

Bei der Auswahl der zu synthetisierenden Verbindungen gingen wir von folgenden Überlegungen aus:

1. Sollten die Verbindungen den Kohlenhydraten möglichst ähnlich sein und außerdem möglichst gute Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Wir verwandten daher ausschließlich *Gallussäure-derivate*, die infolge ihrer zahlreichen Seitenketten diesen Anforderungen am ehesten entsprechen.

2. Zur Erreichung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurden in allen Fällen sämtliche freien OH-Gruppen durch Acetyl- oder Methoxyl-Reste substituiert. Auf diese Weise konnte gleichzeitig verhindert werden, daß beobachtete osmotische Effekte durch elektrolytische Dissoziation der

schwach sauren phenolischen OH-Gruppen vorgetäuscht werden.

3. Sollten an diesen Verbindungen Unregelmäßigkeiten der wichtigsten, zu Mol.-Gew.-Bestimmungen herangezogenen physikalischen Beziehungen, eben der osmotischen Gesetze, nachgewiesen werden. Da man bisher eher geneigt war, umgekehrt auf Grund osmotischer Befunde seine chemischen Vorstellungen zu revidieren (z. B. elektrolytische und Radikaldissoziation, Theorie kleiner Cellulose-moleküle), war es ein Haupterfordernis, auf rein chemischem Wege, oder zumindest durch nichtosmotische physikalische Methoden, eine möglichst sichere Festlegung der Molekülgröße durchführen zu können. Wir haben auf diesen Punkt besonderen Wert gelegt und glauben, auf Grund der folgenden 4 Argumente für jede der synthetisierten Substanzen eindeutige Aussagen hinsichtlich der Molekülgröße machen zu können:

a) Die übersichtlich und mit guter Ausbeute verlaufende Synthese.

b) Zur analytischen Nachprüfung der Synthese wurden Acetyl- und Methoxylbestimmungen ausgeführt. Diese hatten besonders dadurch beweisenden Wert, daß wir nicht nur eine Substitutionsart gewählt haben, bei der sich die Werte mit wachsender Kettenlänge asympthotisch einem Endwert nähern, sondern nach Möglichkeit Acetyl- und Methoxyl-gruppen nebeneinander in das Molekül eingeführt haben, damit sich aus dem gegenseitigen Verhältnis beider Gruppen, analog dem Endgruppenprinzip von Staudinger, eindeutig die Molekülgröße ergibt.

c) Die dann noch verbleibende Möglichkeit, daß die richtigen Analysenergebnisse durch das Vorliegen eines Gemisches der zur Synthese verwandten niederen Säuren vorgetäuscht werden, konnte durch Äquivalentgewichtsbestimmungen in Alkohol–Chloroform-lösungen mit Natriumalkoholat einwandfrei widerlegt werden.

d) Schließlich sprechen für die Einheitlichkeit der dargestellten Verbindungen auch noch die Schmelzpunkte, die in jeder Reihe mit wachsender Molekülgröße ansteigen, also nicht durch Mischungen niedermolekularer Substanzen zustande

kommen können. Auch zeigen die Mischschmelzpunkte benachbarter Glieder in den verschiedenen Reihen stets ziemlich starke Depressionen, was ebenfalls für das Vorliegen selbständiger Verbindungen spricht. Durch diese Schmelzpunktsdepressionen wird gleichzeitig Mischkrystallbildung ausgeschlossen, so daß, im Gegensatz zu den eigentlichen Hochpolymeren, die Höhe des Schmelzpunktes tatsächlich als Kriterium für die Einheitlichkeit der Substanzen herangezogen werden kann, und nicht etwa nur ein Zeichen für die Beimengung hochmolekularer Verunreinigungen ist.

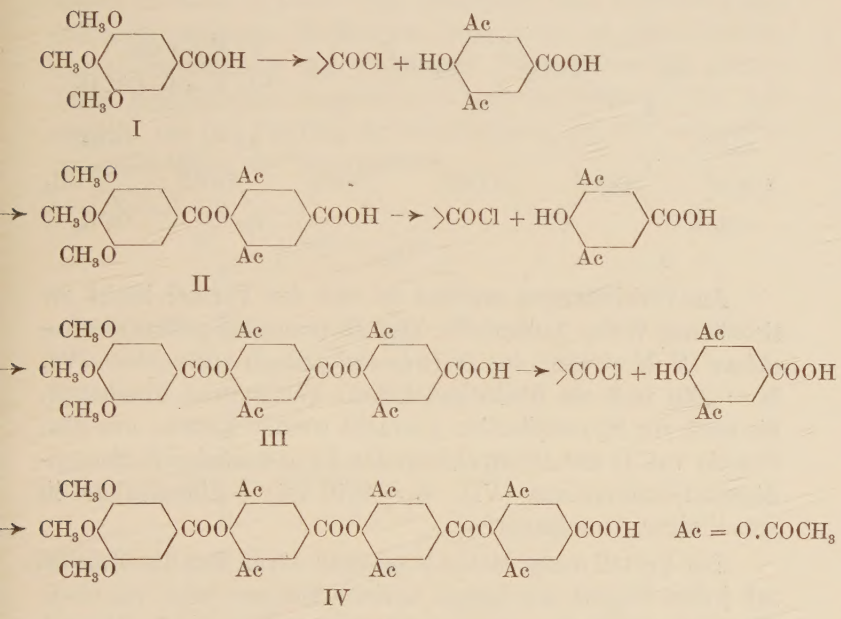
Die Synthese selbst wurde nach der bekannten Methode von Emil Fischer[1]) durch Kondensation eines Säurechlorids mit einer phenolischen Komponente in acetonischer Lösung durch wäßrige Natronlauge durchgeführt. Eigenartigerweise hat diese relativ primitive Methode zu viel besseren Resultaten geführt, als die sonst viel milder wirkende und weniger zu Nebenreaktionen neigende Pyridin-methode nach Einhorn, die in keinem Fall krystallisierte Produkte ergab. Dank der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit selbst der höher molekularen Verbindungen (bis M = 970) und dem Vermeiden von Mischkrystallbildung waren alle Substanzen bereits nach 2—4-maligem Umkrystallisieren analysenrein und konnten in diesem Zustand in 35—60-proc. Ausbeute erhalten werden.

Um eine größere Auswahl mehrgliedriger Verbindungen zur Verfügung zu haben und zufällige Fehlerquellen möglichst auszuschließen, wurden drei voneinander unabhängige Reihen von Verbindungen synthetisiert:

1. Reihe: Säuren. Durch Verknüpfen des Chlorids der *Trimethyl-gallussäure* (I, M = 212) mit 3,5-Diacetyl-gallussäure, Chlorieren der entstandenen *α-Trimethyl-β-diacetyl-digallussäure* (II, M = 448) und erneuter Kondensation mit Diacetyl-gallussäure zur *α-Tri-methyl-β,γ-tetracetyl-trigallussäure* (III, M = 684) und nochmaliger Wiederholung dieser Operationen bis zur Stufe der *α-Trimethyl-β,γ,δ-hexacetyl-tetragallussäure* (IV, M = 920) wurde die folgende polymer-homologe Reihe gewonnen, in der in völlig eindeutiger Weise sowohl der

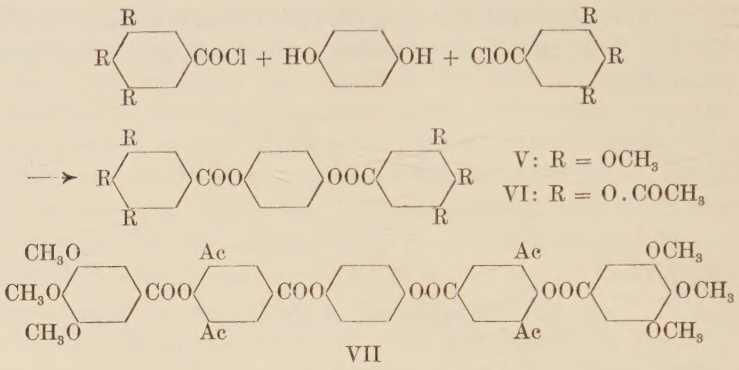
[1]) E. Fischer, M. Bergmann und E. Lipschitz, B. 51, 45 (1918).

Trimethyl-galloylrest, als auch die freie Carboxylgruppe die für die Mol.-Gew.-Bestimmung wichtige Funktion der Endgruppe übernehmen:



Bei der Leichtigkeit, mit der auch noch das letzte Glied der Reihe entstand und gereinigt werden konnte, war mit dieser Molekülgröße die Grenze der synthetischen Möglichkeiten noch längst nicht erreicht. Doch war bereits hier die Löslichkeit in den für kryoskopische Messungen in Frage kommenden Lösungsmitteln so gering, daß noch höhere Glieder für unsere Untersuchungen nicht mehr in Betracht gekommen wären. Auch ist bei dem hier eingeschlagenen stufenweisen Aufbau der Verbindungen der Substanzverbrauch für die Synthese noch höherer Glieder unverhältnismäßig groß. Es wurde daher in einer

2. Reihe von Neutralkörpern ein anderes Bauprinzip angewandt, nach dem die Depsidreste mit einem 2-wertigen Phenol, dem *Hydrochinon*, kondensiert werden, um schneller zu größeren Molekülen zu kommen:



VII

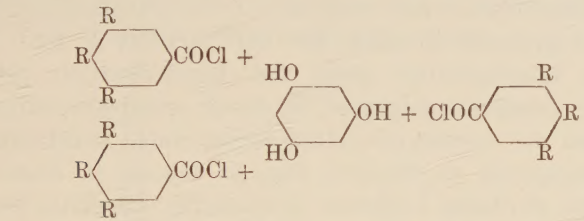
An Verbindungen wurden in aus der Formel leicht ersichtlicher Weise dargestellt: Das *Di-(trimethyl-galloyl)-hydrochinon* (V, M = 498), das *Di-(triacetyl-galloyl)-hydrochinon* (VI, M = 666) und als höchstmolekulare Verbindung überhaupt, die noch zur Krystallisation gebracht werden konnte, aus dem Chlorid von II mit Hydrochinon das *Di-(α-trimethyl-β-diacetyl-digalloyl)-hydrochinon* (VII, M = 970) mit 5 Ringgliedern in geradliniger Anordnung.

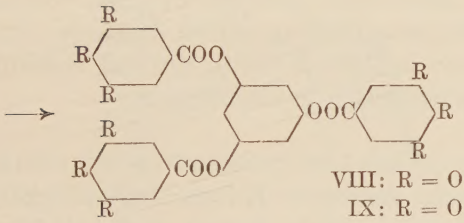
Der Vorteil dieser Methode bestand darin, daß das Molekül mit jedem Schritt um doppelt soviel verlängert wird, wie oben. Dies bietet, außer der erwähnten Substanzersparnis, den Vorteil, daß der Mol.-Gew.- und damit auch Löslichkeits-Unterschied zwischen Ausgangs-substanz und Endprodukt, namentlich bei den ohnehin schwerer zu reinigenden höheren Gliedern der Reihe, erheblich größer ist, als in der ersten Reihe, und daher das Endprodukt leichter rein erhalten werden kann. Die oben als Kriterium für die Molekülgröße angeführte Alkoholattitration zeigt in diesem Falle direkt den Grad der Verunreinigung durch die zur Synthese verwandten niedermolekularen Gallussäuren an.

Auch diese Reihe wurde lediglich aus Löslichkeitsgründen abgebrochen, obgleich die Synthese eines Siebenringkörpers mit Hilfe des für die Synthese von IV bereits dargestellten Chlorids von III durchaus im Bereich der Möglichkeit gelegen hätte. Im ganzen zeigte diese Gruppe gegenüber der ersten sehr schlechte Löslichkeits-Eigenschaften und konnte auch in

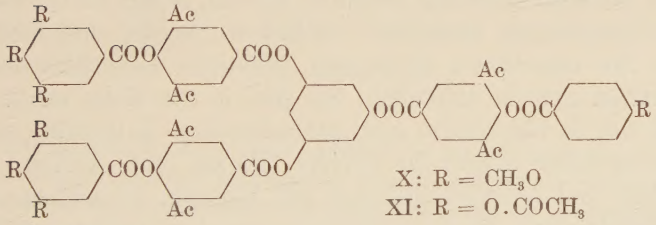
verdünntester Lösung nur in übersättigtem Zustand kryoskopisch bestimmt werden.

3. Reihe: Neutralkörper mit verzweigter Kette. Schließlich wurde in einer 3. Reihe das Bauprinzip der Oligosaccharide erstmalig verlassen. Es wurden, ähnlich wie bei der 2. Gruppe, durch Verwendung des 3-wertigen *Phloroglucins* als phenolische Komponente Neutralkörper mit verzweigter Kette hergestellt, um den Einfluß der Verzweigung auf den erwarteten Anomalie-effekt zu untersuchen:





VIII: R = OCH_3
IX: R = $O.COCH_3$



X: R = CH_3O
XI: R = $O.COCH_3$

Im ganzen wurden 4 Verbindungen erhalten: Das *Tri-(trimethyl-galloyl)-phloroglucin* (VIII, M = 708), das *Tri-(triacetyl-galloyl)-phloroglucin* (IX, M = 960), sowie aus den entsprechenden Digallussäure-chloriden das *Tri-(α-trimethyl-β-diacetyl-digalloyl)-phloroglucin* (X, M = 1416) und das *Tri-(pentacetyl-digalloyl)-phloroglucin* (XI, M = 1668). Die Zunahme der Molekülgröße erfolgt hier noch rascher, als in der

2. Reihe, so daß auch die Verbindungen X und XI mit Mol.-Gew. um 1500 ohne Schwierigkeit in größerer Menge zugänglich sind. Ebenso ist infolge der unregelmäßigeren Molekülgestalt die Löslichkeit größer, als in den beiden ersten Reihen, wodurch die Reinigung und auch die osmotischen Bestimmungen wesentlich erleichtert wurden.

Die Reihe mußte aber aus einem andern Grunde abgebrochen werden. Infolge der unregelmäßigeren Molekülgestalt nimmt nicht nur die Löslichkeit zu, sondern, wie nicht anders zu erwarten war, auch die Krystallisationsfähigkeit ab, und infolgedessen konnten die Verbindungen X und XI in keinem Lösungsmittel mehr zur Krystallisation gebracht werden. Immerhin gelang es, sie durch mehrfaches langsames Umfällen aus Aceton mit Äther bis zu einem konstanten Erweichungspunkt zu reinigen, und sie zeigten in diesem Zustand die richtigen Analysen, sowie durch Alkoholat-titration die weitgehende Abwesenheit der zur Synthese verwandten Säuren, so daß sie trotz ihres amorphen Zustandes durchaus als einheitliche und in ihrer Konstitution und Molekülgröße sichergestellte Verbindungen anzusehen sind.

Für sämtliche der hier beschriebenen 10 Substanzen konnte auf Grund der oben gegebenen Kriterien die Molekül-größe und Struktur eindeutig bestimmt werden, so daß sie für unsere Untersuchungen brauchbar erschienen. Leider sind dagegen die für osmotische Messungen wichtigen Löslichkeitseigenschaften weniger erfreulich: Sie sind in der Kälte leicht löslich nur in Chloroform (und schmelzendem Naphtalin), sowie die niederen Glieder in Pyridin, Dioxan und Aceton, heiß löslich und umkrystallisierbar aus Eisessig, Bromoform und Alkohol; doch wurde letzterer wegen der Gefahr von Umesterungen nicht zur Reinigung verwandt. Sie sind dagegen unlöslich in Äther, Campher, Benzol und andern tief schmelzenden Kohlenwasserstoffen. Für kryoskopische Messungen kamen infolgedessen von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur *Eisessig*, *Dioxan* und *Bromoform* in Betracht, während Benzol und Campher, die in mancher Hinsicht von Interesse gewesen wären, leider völlig ausfielen. Aber auch so konnten wegen der

Schwerlöslichkeit die meisten Messungen nur in übersättigter Lösung ausgeführt werden und mußten zum Teil wegen zu schneller Krystallisation überhaupt ausfallen.

II. Kryoskopische Messungen (Julius Fessler).

A. Apparatur.

Die Messungen wurden in der in Fig. 1 wiedergegebenen Beckmann-Apparatur ausgeführt, die, namentlich im Hinblick auf die Verwendung hygroskopischer Lösungsmittel, gegenüber der üblichen etwas modifiziert wurde:

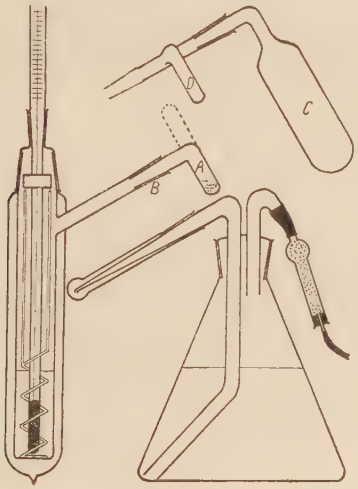


Fig. 1.

1. Um die oft schwierige genaue Einstellung des Thermostaten auf die Konvektionstemperatur[1]) zu umgehen, wurde das eigentliche Gefriergefäß mit einem Hochvakuum-mantel umgeben, durch den der Wärmefluß zwischen Bad und Gefäß so gering wird, daß Schwankungen des Bades um $\pm$ 0,3° den Gefrierpunkt um weniger als 0,001° beeinflussen. Die Badtemperatur wurde daraufhin auf $\pm$ 0,1° auf den Gefrierpunkt des jeweiligen Lösungsmittels einreguliert und bei sämtlichen Messungen, unabhängig von der erwarteten Gefrierpunktsdepression, so belassen.

2. Die Einfüllung des Lösungsmittels in das zur volumetrischen Bestimmung der Gewichtsmenge graduierte Gefriergefäß aus der Vorratsflasche geschah in leicht ersichtlicher Weise mit Hilfe des eingeschliffenen

[1]) Hess und Garthe, B. **64**, 882 (1931).

Spritzaufsatzes ohne Benetzung des Einfüllstutzens und des Schliffes *B*, so daß die Luftfeuchtigkeit so gut wie vollständig ausgeschlossen wurde und nach Einsetzen des Substanzgefäßes *A* (oder *C*) völliger Luftabschluß erreicht war. Zur Herstellung der Lösung selbst wurde dann Lösungsmittel aus dem Gefriergefäß zurückgekippt und die Substanz entweder durch Erhitzen in *A* direkt gelöst oder bei schwerlöslichen Substanzen in das Gefriergefäß gespült und dort unter dauerndem Rühren im Glycerinbad bis zur Lösung erwärmt.

Die hierbei notwendige Benetzung des Schliffes *B* beeinflußt, wie Blindversuche zeigten, innerhalb 24 Stunden den Schmelzpunkt nicht, da die Luftfeuchtigkeit durch die capillare Lösungsmittelschicht nur sehr langsam in das Innere diffundiert. Dagegen mußten die zur Ermöglichung eines Druckausgleiches trockenbleibenden Thermometerschliffe sorgfältig vor Wasserspritzern geschützt werden.

3. Die Gefäße *C* und *D* dienten zur Abtrennung eines Teiles des Lösungsmittels vor der Herstellung der Lösung für die Untersuchung der unten beschriebenen Konzentrationsreihen.

4. Die Messungen selbst geschahen in der üblichen Weise, indem sowohl der Blindwert als auch die Lösung mindestens je 2-mal unterkühlt und gemessen wurden. Um die für eine exakte Temperatureinstellung erforderliche möglichst große Menge fester Phase zu erhalten, haben wir um den verhältnismäßig großen Betrag von 1—2° unterkühlt, da bei den für diese Untersuchungen in Betracht kommenden geringen Konzentrationen die beim Ausfrieren auch relativ großer Lösungsmittelmengen (1—2 Proc.) stattfindenden Konzentrations- und damit auch Gefrierpunkts-Änderungen noch innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Die auf diese Weise erzielte Fehlergrenze betrug anfangs etwa $\pm 0{,}002^0$, später, beim Arbeiten im temperatur-konstanten Raum ($\pm 1^0$) mit etwa 80-proc. Sicherheit $\pm 0{,}001^0$.

B. Messungen in Dioxan.

Das für die Messungen verwandte Dioxan wurde in Anlehnung an die Vorschriften von Eigenberger[1]) und Oxford[2]) auf folgendem Wege gereinigt:

Normales technisches Dioxan wird zunächst zur Zerstörung des beigemengten Äthyliden-acetals mit etwa 10 Proc. $^n/_1$-Salzsäure versetzt und unter Durchleiten eines Stickstoffstromes 2 Tage am Rückfluß gekocht. Nach Neutralisation der Säure und Vortrocknen mit festem Natriumhydroxyd wurde durch weiteres 24-stündiges Kochen am Rückfluß über metallischem Natrium scharf getrocknet und durch einen 4-Kugelaufsatz

[1]) J. pr. 130, 78 (1931).
[2]) Bio. J. 28, 1325 (1934).

fraktioniert destilliert. Die nach Erreichen des konstanten Siedepunktes (101°/715 mm) übergehende Fraktion (etwa $^3/_4$ der Gesamtmenge) war schon weitgehend rein und zeigte nach 2-maligem Ausfrieren einen Schmelzpunkt von 11,75°[1]), also nahezu den gleichen Wert (11,80°), den später Hess[2]) mit Hilfe einer ähnlichen Methode erreicht hat. Das Dioxan wurde in verschiedenen Reinheitsstufen, bis herunter zum Schmelzp. 11,5°, für die Messungen verwandt.

Die mit diesem Dioxan erhaltenen Gefrierpunktsdepressionen sind in Tab. 1 wiedergegeben. In etwa der Hälfte der Fälle wurden die Werte zur Kontrolle der erreichten Fehlergrenze durch 2—3-malige Wiederholung der Bestimmung bestätigt. Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen einem Temperatur-Spielraum von $\pm 0{,}001$—$0{,}0015°$, sie umfassen also nur die methodischen Ablesefehler, nicht aber die, namentlich in konzentrierteren Lösungen auftretenden systematischen Fehler, wie Assoziations- oder Solvatationseffekte.

Als erstes Ergebnis kann zunächst einmal festgestellt werden, daß bei den Substanzen I, II, VIII, IX, XI und wahrscheinlich auch XII die aus den Depressionen berechneten Mol.-Gew. stets innerhalb der angenommenen Fehlergrenze mit den tatsächlichen, oder zumindest untereinander, übereinstimmen. Damit ist nicht nur die Brauchbarkeit der beschriebenen Apparatur erwiesen, sondern es wird auch für die schon recht komplizierten Substanzen VIII, IX und XI der einwandfreie Verlauf der Synthese nachträglich noch durch Gefrierpunktsmessungen bestätigt.

Um so wichtiger ist daher das Verhalten der übrigen Verbindungen, die sämtlich viel zu hohe Depressionen aufweisen und dementsprechend zu kleine Mol.-Gew. liefern. Der erwartete Effekt tritt hier in vollem Umfang ein, wie im einzelnen aus folgenden Punkten hervorgeht:

1. Der Absolutwert der Abweichung vom theoretischen Wert erreicht, mit Ausnahme der schwerlöslichen Verbindungen V und VII, sowie von XI, bei allen Substanzen Werte bis zu

---

[1]) Mit Hilfe eines Beckmann-Thermometers gemessen, das zwischen dem bei 13,154° liegenden Natriumsulfat–Natriumnitrat-Fixpunkt und dem bei 17,878° liegendem Natriumsulfat–Natriumchlorid-Fixpunkt [Löffler, Z. El. Ch. **36**, 716 (1930)] geeicht wurde.

[2]) Hess und Frahm, B. **71**, 2627 (1938).

Tabelle 1.

Substanz		Konzentrationen in Gew.-%[1]					
		1,0	0,5	0,25	0,10	0,05	0
I	$\Delta t \cdot 10^3$		102	52—53			
M = 212	M gef.	—	232 ± 2%	236 ± 3%	—	—	
	M/x ber.		M/1 = 212	M/1 = 212			
II	Desgl.	115—116		29	11		
M = 448		412 ± 2%	—	410 ± 5%	432 ± 15%	—	
		M/1 = 448		M/1 = 448	M/1 = 448		
III	Desgl.	154	80	38	17	11	
M = 684		308 ± 1%	297 ± 2%	313 ± 5%	280 ± 10%	216 ± 10%	
		M/2 = 342	M/2 = 342	M/2 = 342	—	M/3 = 228	
IV	Desgl.		50	25—27	13	11	
M = 920		—	475 ± 3%	456 ± 6%	366 ± 10%	216 ± 10%	
			M/2 = 460	M/2 = 460	—	M/4 = 230	
V	Desgl.				15[2]	9—10	
M = 498		—	—	—	306 ± 10%	250 ± 15%	170
					—	M/2 = 249	M/3
VI	Desgl.		75	36—37	18	13	
M = 666			313 ± 2%	325 ± 6%	260 ± 8%	185 ± 12%	
			M/2 = 333	M/2 = 333	—	M/3 = 222	
VII	Desgl.			24	12—13	12	6
M = 970		—	—	495 ± 6%	380 ± 10%	198 ± 10%	185
				M/2 = 485	—	M/5 = 194	M/5
VIII	Desgl.	67	27		6—7		
M = 708		708 ± 2%	880 ± 5%	—	732 ± 15%	—	
		M/1 = 708	M/1 = 708		M/1 = 708		
IX	Desgl.	107[3]	26		5		
M = 960		890 ± 1%	913 ± 5%	—	950 ± 20%	—	
		M/1 = 960	M/1 = 960		M/1 = 960		
X	Desgl.		22	—	6	4	
M = 1416		—	1080 ± 7%	—	790 ± 20%	600 ± 30%	
			—		M/2 = 708	M/2 = 708	
XI	Desgl.		12	6—7		1—2	
M = 1668		—	1980 ± 12%	1830 ± 20%	—	> 1600	
			M/1 = 1668	M/1 = 1668		M/1 = 1668	
XII[4]	Desgl.			18		4—5	
M = 658		—	—	665 ± 7%	—	530 ± 30%	400
				M/1 = 658		M/1 = 658	

[1]) Die tatsächlichen Konzentrationen schwanken um etwa ± 10 Proc. um die hier angegebenen Mittelwerte. Die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen sind auf Grund der Beziehung $\Delta t/c$ = konst. auf diese Mittelwerte umgerechnet. — [2]) Die Lösung trübte sich während der Messung infolge beginnender Krystallisation. Doch erfolgte diese so langsam, daß die Werte im allgemeinen reproduzierbar waren.

[3]) In 2-proc. Lösung gemessen, nicht umgerechnet.

[4]) XII = Hendeka-methyl-cellotriose.

mindestens 0,025°, also Werte, die weit außerhalb der Fehlergrenze liegen und bei Kohlenhydraten niemals beobachtet wurden.

Als größte Abweichung überhaupt wurde in einer 4,93-proc. Lösung von III in Dioxan eine Depression 0,796° beobachtet (in Übereinstimmung mit der Tabelle einem Mol.-Gew. von 294 entsprechend), statt wie erwartet, 0,35°. Der Anomalie-effekt beträgt also fast 0,5°. Auch das Verhalten von Verbindung VII ist interessant: Die in 0,05-proc. Lösung beobachtete Depression ist größer als die der sich normal verhaltenden, zur Synthese von VII verwandten Säure II in der doppelten Konzentration. Mit Verunreinigungen lassen sich also diese Werte nicht mehr erklären. Bei X und besonders bei XII sind die Abweichungen von der Theorie dagegen so gering, daß hieraus keine exakten Schlüsse gezogen werden können.

2. Der Grad der Abweichung erscheint in allen Fällen verständlich, das heißt er steht in voller Analogie zu den bei den Kohlenhydraten beobachteten Verhältnissen: So verhalten sich die Verbindungen mit 1—2 Ringen normal und erst von 3-gliedrigen Molekülen ab tritt die „scheinbare Dissoziation" ein, die, wie dort, mit der Verdünnung zunimmt. Ferner wird, wie dort, als Endwert das scheinbare Mol.-Gew. eines Ringgliedes beobachtet, und es treten, vor Erreichung dieser Endstufe, über ein breiteres Konzentrationsintervall konstante Zwischenstufen auf, die ebenfalls genau einer Zwei- oder Dreiteilung des Moleküls entsprechen. Der Übergang zur letzten Stufe findet allgemein im Konzentrationsgebiet um 0,1—0,05 Proc. statt.

3. An Abweichungen gegenüber den Kohlenhydraten fällt vor allem auf, daß bei keiner Verbindung in keinem Konzentrationsgebiet das normale Mol.-Gew. beobachtet wird. Dies wirkt sich nicht nur günstig aus für die schon besprochenen größeren Absolutwerte des Effektes in konzentrierter Lösung, sondern auch für die exakte Erkennung der über ein langes Intervall konstanten Zwischenstufen.

4. Neuartig und interessant ist das Verhalten der verzweigten Moleküle, von denen VIII, IX und XI sich völlig normal verhalten, und X einen deutlich schwächeren Effekt gibt. Nach den im nächsten Abschnitt beschriebenen Verhältnissen in Eisessig scheint es sich aber, zumindest bei den Verbindungen X und XI, die ebenfalls je 3 Ringe in gerader

Anordnung enthalten, nur um graduelle, nicht prinzipielle Unterschiede gegenüber den geradlinigen Molekülen zu handeln.

Leider scheinen gerade diese Beobachtungen an den verzweigten Molekülen noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet zu sein, da sich herausgestellt hat, daß die Depressionen in gewissem Grade abhängig sind von der Temperatur, bei der die Lösung hergestellt wird, und daß unter Umständen nach nachträglichem Erhitzen einer kalt hergestellten Lösung größere Depressionen auftreten. Es handelt sich hier ohne Zweifel um gleichartige Verzögerungseffekte, wie sie Hess[1]) an Cello-dextrin-acetaten und Acetylcellulosen beobachtet hat, so daß die von uns bei möglichst niedrigen Lösungstemperaturen gefundenen Depressionen nur Minimalwerte darstellen. Die Verhältnisse sollen in einer anschließenden Untersuchung gesondert nachgeprüft werden.

5. Schließlich ist noch von Interesse, daß sich die Hendekamethyl-cellotriose in Dioxan normal, oder wenigstens nahezu normal verhält. Wie auch aus den Verhältnissen in Eisessig hervorgeht, scheinen danach die Depside, gegenüber den Kohlenhydraten, den Anomalie-effekt bevorzugt zu geben.

C. Messungen in Eisessig.

Der für die Messungen verwandte Eisessig wurde nach der Methode von Hess[2]) gereinigt. Die besten Präparate zeigten in guter Übereinstimmung mit den von Hess angegebenen Daten einen Schmelzpunkt von 16,640°[3]) und eine Leitfähigkeit von $1{,}4—1{,}9 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1}$ (17°). Wie beim Dioxan wurde auch der Eisessig in verschiedenen Reinheitsgraden, bis herab zum Schmelzp. 16,3°, für die Messungen verwandt.

In Tab. 2 sind nach der gleichen Anordnung, wie oben, die in Eisessig erhaltenen Werte wiedergegeben:

Im wesentlichen ergibt sich das gleiche Bild wie beim Dioxan: Substanz II, IIa, V, VIII, IX und XII verhalten sich normal und bestätigen damit wieder die Synthese und Gefrierpunktsmethode. Alle übrigen Verbindungen liefern anormale Depressionen unter Einhaltung der oben gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Es bestehen nur einige, allerdings sehr interessante, graduelle Unterschiede:

1. Die 7-gliedrigen verzweigten Moleküle X und XI verhalten sich in Eisessig ebenfalls anormal und zeigen keinen

[1]) Hess u. Ulmann, A. 504, 81 (1933); B. 68, 134 (1935) u. a.
[2]) Hess u. Haber, B. 70, 2205 (1937).
[3]) Vgl. S. 27, Anm. 1.

Tabelle 2.

nz		Konzentrationen in Gew.-%[1]					
		1,0	0,5	0,25	0,10	0,05	0,03
48	$\Delta t \cdot 10^3$ M gef. M/x ber.	75—80 505 ± 3% M/1 = 448	36 540 ± 4% M/1 = 448	18 540 ± 7% M/1 = 448	8—9 460 ± 10% M/1 = 448		–
32	Desgl.	57—58 680 ± 3% M/1 = 532	30 650 ± 5% M/1 = 532	19 510 ± 7% M/1 = 532	7—8 520 ± 15% M/1 = 532	—	—
84	Desgl.	—	28 700 ± 4% M/1 = 684	15—16 630 ± 10% M/1 = 684	8—9 460 ± 15% M · 2/3 = 456	7—8 260 ± 15% M/3 = 228	5 230 ± 20% M/3 = 228
20	Desgl.	—	—	—	14—15 270 ± 10% —	8—9 230 ± 15% M/4 = 230	5 230 ± 20% M/4 = 230
98	Desgl.	—	–	—	8[3]) 490 ± 15% M/1 = 498	4[3]) 490 ± 30% M/1 = 498	2—3[3]) 430 ± 50% M/1 = 498
36	Desgl.	—	—	—	—	—	5[3]) 235 ± 20% M/3 = 222
08	Desgl.	—	—	15—16 630 ± 10% M/1 = 708	—	< 2 > 650 M/1 = 708	—
60	Desgl.	—	—	10 970 ± 10% M/1 = 960	—	1—2 > 800 M/1 = 960	—
16	Desgl.	59 663 ± 3% M/2 = 708	30 650 ± 5% M/2 = 708	13 750 ± 10% M/2 = 708	6 650 ± 20% M/2 = 708	6 290 ± 20% —	4[4]) 215 ± 30% M/7 = 202
68	Desgl.	—	—	21 460 ± 5% M · 2/7 = 478	8—9 460 ± 12% M · 2/7 = 478	8 245 ± 15% M/7 = 239	—
58	Desgl.	—	—	14—15 670 ± 8% M/1 = 658	—	3 650 ± 30% M/1 = 658	—

[1]) Vgl. S. 28, Anm. 1.
[2]) II a = Pentacetyl-digallussäure.
[3]) Vgl. S. 28, Anm. 2.
[4]) In 0,022-proc. Lösung, nicht umgerechnet.

Unterschied mehr gegenüber den Verbindungen mit gerader Kette.

2. Von den geradlinigen Molekülen zeigt die etwas leichter lösliche Verbindung III als einziges Depsid in höherer Konzentration das richtige Mol.-Gew., das dann ebenfalls über nur eine Zwischenstufe auf den Wert eines Ringgliedes herabsinkt. Es ist zu erwarten, daß sich auch die schwerlöslichen Verbindungen IV, VI und VII in höherer Konzentration analog verhalten würden.

3. Im Gegensatz zu der weitgehenden Unabhängigkeit des Anomalie-effektes selbst von Substanz und Lösungsmittel ist anscheinend die Höhe der Zwischenstufe sehr leicht beeinflußbar, und zwar sowohl durch das Lösungsmittel als auch durch geringfügige Konstitutionsänderungen. So zeigt III in Dioxan über ein breites Konzentrationsintervall 45 Proc. des richtigen Mol.-Gew., in Eisessig dagegen $^2/_3$ (vgl. auch Fig. 4), und beim Übergang von X zu XI ändert sich die Zwischenstufe von $^1/_2$ auf $^2/_7$ des theoretischen Wertes. Weiterhin entsprechen die Zwischenstufen nicht nur, wie in Dioxan und bei den Kohlenhydraten, einer scheinbaren Aufteilung des Moleküls in 2 oder 3 Teile, sondern es kommen daneben auch die weniger leicht durch „Dissoziation" erklärbaren Brüche $^2/_3$ und $^2/_7$ vor.

4. Schließlich wurden in keinem Fall irgendwelche Verzögerungseffekte beobachtet, und sämtliche Werte waren streng reproduzierbar, unabhängig davon, bei welcher Temperatur gelöst, bzw. auf welche Temperatur die Lösung nachträglich erhitzt wurde.

Nachdem durch diese Messungen das Auftreten des Anomalie-effektes bei den Depsiden einwandfrei nachgewiesen war, wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Übergang zwischen den einzelnen scheinbaren Dissoziationsstufen etwas eingehender untersucht, da infolge des Nichtauftretens der Verzögerungseffekte hier endlich einmal exakte Ergebnisse zu erwarten waren.

Diese Messungen waren für uns besonders deshalb von Interesse, weil derartige Übergänge nach Hess und Ulmann[1]),

[1]) Vgl. S. 30, Anm. 1.

ähnlich einer echten Dissoziation, in einer S-förmigen Kurve verlaufen sollen. Diese konnte jedoch infolge der Verzögerungserscheinungen in den seltensten Fällen messend verfolgt werden und war auch für eine wirkliche Dissoziation recht steil, so daß eine Klärung dieser Verhältnisse erwünscht schien.

Als Untersuchungsbeispiele wurden die auch in konzentrierterer Lösung beständigen Verbindungen III, X und XI ausgewählt, und von jeder dieser Substanzen in mehreren Konzentrationsreihen das für alle charakteristische Konzentrationsgebiet von 0,02—0,3 Proc. in möglichst eng beieinander liegenden Punkten vermessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2, 3 und 4 in logarithmischem Maßstab wiedergegeben, so daß sich auf den schrägen Geraden jeweils die einem konstanten Mol.-Gew. entsprechenden Stufen anordnen.

Zur Ausführung der Konzentrationsreihen von je 4—5 Einzelbestimmungen wurde in das Gefäß *C* (Fig. 1) nach der Blindwertbestimmung etwa 60 Proc. des Lösungsmittels zurückgekippt, mit denen nach Herstellung einer relativ konz. Lösung in den restlichen 40 Proc. nach und nach auf das $2^1/_2$-fache verdünnt werden konnte. Auch der umgekehrte Weg, Herstellung einer Reihe steigender Konzentration durch stufenweises Eingießen einer in *C* hergestellten konz. Lösung in ein bestimmtes Volumen im Gefriergefäß befindlichen Eisessigs, wurde eingeschlagen.

Da sich diese Reihenbestimmungen über den ganzen Tag hinzogen, mußte im temperatur-konstanten Raum gearbeitet werden, wo dann ohne Schwierigkeiten, wie aus der angegebenen Fehlergrenze hervorgeht, in 80—90 Proc. der Fälle die oben beschriebene Genauigkeit von $\pm$ 0,001° erreicht wurde. Die in den verschiedenen Kurven angegebenen Werte stammen jeweils aus mindestens vier sich überschneidenden Konzentrationsreihen und den in Tab. 2 wiedergegebenen Einzelbestimmungen, die alle sehr gut untereinander übereinstimmten.

Als interessantestes Ergebnis wurde beobachtet, daß sich der Übergang zwischen den einzelnen Stufen praktisch bei konstantem osmotischen Druck vollzieht. So bleibt z. B. bei X zwischen 0,035- und 0,12-proc. Lösung Δt konstant auf 0,006° stehen, und auch bei XI und III kann man bei konstantem Druck die Konzentration um den Faktor 2 ändern. Das bedeutet aber, daß es sich hier niemals um eine Dissoziation oder eine analoge Reaktion handeln kann, sondern daß ein grundsätzlich anderer Vorgang stattfinden muß.

So läßt sich z. B. aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz berechnen, daß sich der einigermaßen geradlinig verlaufende mittlere Teil der S-förmigen Dissoziationskurven, in dem sich der Spaltungsgrad von 20 auf 80 Proc. erhöht, über ein Konzentrations- und Druckbereich von $1^1/_2$ Zehnerpotenzen erstreckt. Hier findet aber der gesamte Übergang bei konstantem Druck statt oder aber zumindest, da man bei der relativ

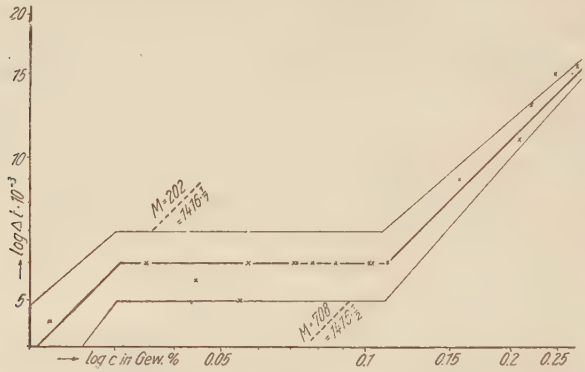


Fig. 2.

Tri-[α-trimethyl-β-diacetyl-digalloyl]phloroglucin M = 1416 in Eisessig.

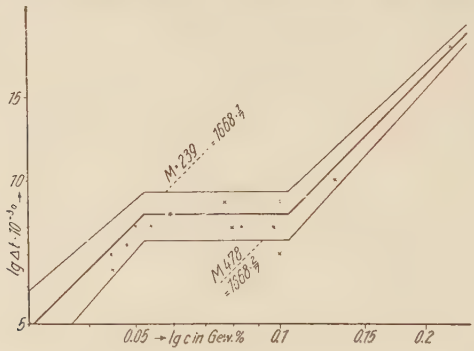


Fig. 3.

Tri-[pentacetyl-digalloyl]phloroglucin M = 1668 in Eisessig.

hohen Fehlergrenze eventuell im Sinne einer S-Kurve liegende Abrundungen der idealisiert gezeichneten Kurven nicht erkennen kann, innerhalb einer Druckschwankung von höchstens 20 Proc.

Der Kurvenverlauf ähnelt vielmehr, wenigstens äußerlich, dem Übergang zwischen 2 Aggregatzuständen bei konstanter Temperatur und veränderlichem Druck: Wie beim

Komprimieren eines Gases steigt beim Konzentrieren der Lösung der osmotische Druck zunächst normal an, um von einem gewissen Umwandlungspunkt an (dem Dampfdruck des Gases entsprechend) so lange konstant zu bleiben, bis sich der dem hohen Druck entsprechende Lösungszustand vollständig in den dem niedrigen Druck entsprechenden Zustand umgewandelt hat (entsprechend der vollständigen Verflüssigung des Gases). Beim weiteren Konzentrieren steigt der Druck dann wieder normal weiter an (etwa der Kompressibilität der Flüssigkeit entsprechend).

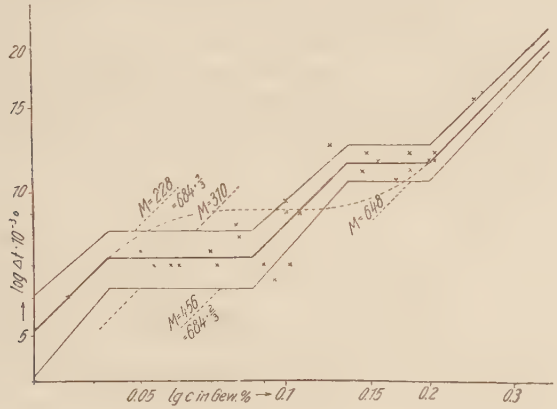


Fig. 4.

α-Trimethyl-β,γ-tetracetyl-trigallusäure M = 684 in Eisessig.

Fig. 4 bietet insofern besonderes Interesse, als hier der einzige Fall vorliegt, in dem der Übergang vom normalen Mol.-Gew. zur vollständigen „Aufteilung" in 2 Stufen verfolgt werden kann. Infolge der dicht aufeinander folgenden Stufen ist allerdings, namentlich der obere Teil der Kurve, nicht so beweisend für den waagerechten Übergang, wie die Übergänge in Fig. 2 und 3, doch läßt sich einwandfrei aussagen, daß die beobachtete Kurvenform nicht durch einen S-förmigen Verlauf (gestrichelt gezeichnet) erklärt werden kann, sondern nur durch Annahme einer Zwischenstufe, und daß diese Zwischenstufe nur dem Mol.-Gew. 456 und nicht, wie in Dioxan, 310 zugeordnet werden kann.

D. Messungen in Bromoform.

Als letztes Lösungsmittel wurde schließlich noch *Bromoform* untersucht, obgleich sich sämtliche Verbindungen hierin außerordentlich schlecht lösen (im Gegensatz zum Chloroform), und sich das gereinigte Bromoform infolge seiner Instabilität bei Lösung der Substanzen in der Hitze leicht zersetzt. Trotzdem waren aber diese Messungen von großem Interesse, da sich nach K. H. Meyer und Hopff[1]) acetylierte Cellodextrine gerade hierin, im Gegensatz zum Eisessig, normal verhalten, also unter Umständen auch für die Depside neuartige Ergebnisse zu erwarten waren.

Das Bromoform des Handels wurde zur Entfernung des zur Stabilisation zugesetzten Alkohols mehrmals mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und 24 Stunden über entwässertem Natriumcarbonat stehen gelassen. Nach Vakuumdestillation im Stickstoffstrom zeigte es dann bereits den höchsten in der Literatur[2]) beschriebenen Schmelzpunkt von 7,8°, der sich auch durch andersartige Reinigungsoperationen nicht mehr steigern ließ.

Die beobachteten Werte sind in Tab. 3 wiedergegeben. Leider konnten aus Löslichkeitsgründen keine exakten Bestimmungen der Säuren II und III durchgeführt werden, da sie sich nur in der Hitze und unter teilweiser Braunfärbung des Lösungsmittels auflösten, zum Teil auch in der Kälte wieder auskrystallisierten, so daß keine reproduzierbaren Werte erhalten wurden.

Tabelle 3.

Substanz		Konzentrationen in Gew.-%		
		0,10	0,05	0,025
I M = 212	$t.10^3$ M gef.	65—75 206 ± 10%	—	—
V M = 498	Desgl.	29 498 ± 5%	—	6—7 550 ± 20%
VI M = 666	Desgl.	—	11 660 ± 10%	—
VII M = 970	Desgl.	—	7—8 960 ± 15%	4 900 ± 30%
IV M = 920	Desgl.	—	—	4 900 ± 30%

[1]) B. **63**, 790 (1930).
[2]) Bruni u. Amadori, G. **40 II**, 3 (1910).

Trotz der geringen Zahl von Bestimmungen geht aus der Tabelle mit aller Deutlichkeit hervor, daß sich in Analogie zu den Cellodextrinen in Bromoform sämtliche Substanzen normal verhalten und das richtige Mol.-Gew. zeigen. Auch die nicht reproduzierbaren Werte der Verbindungen II und III deuteten in keinem Fall auf das Auftreten anormaler Depressionen hin.

Im Gegensatz zu den Cellodextrinen ist hier aber die Deutung vollkommen eindeutig: Während es sich dort in Bromoform um einen chemisch nicht erfaßbaren, zufälligen Assoziationsgrad handeln konnte und in Eisessig das Mol.-Gew. durchaus bekannter Zuckeranhydride herauskam, tritt hier in Bromoform das durch Synthese genau festgelegte richtige Mol.-Gew. auf, und in Eisessig handelt es sich nur um das chemisch überhaupt nicht realisierte Durchschnitts-Mol.-Gew. eines Bausteines.

Die größte Bedeutung dieses Befundes liegt jedoch in der erneuten Bestätigung der synthetischen Ergebnisse auch durch kryoskopische Messungen. Dadurch, daß ein Lösungsmittel vorhanden ist, in dem sich sämtliche Substanzen normal verhalten, und jetzt alle Substanzen in mindestens einem Lösungsmittel ihr richtiges Mol.-Gew. gezeigt haben, kann das Vorliegen von Mischungen niedermolekularer Substanzen, oder zumindest weitgehende Verunreinigungen definitiv ausgeschlossen werden. Die Gefrierpunktsdepressionen in Dioxan und Eisessig können unter diesen Umständen nicht mehr anders, als im Sinne von Anomalie-effekten gedeutet werden.

E. Ausschluß von Fehlermöglichkeiten.

Bei der Neuartigkeit der beobachteten Effekte war es ein weiteres Erfordernis, auch alle anderen, selbst bei reinen Substanzen auftretenden Fehlerquellen auszuschließen, durch die häufig zu niedrige Mol.-Gew. vorgetäuscht werden. Im folgenden sind daher noch eine Reihe derartiger Möglichkeiten diskutiert:

1. *Verunreinigungen des Lösungsmittels.* Hess[1]) und auch Freudenberg[2]) erörterten früher die Frage, ob die anormalen Molekulargewichte der Cellulosederivate durch geringfügige Verunreinigungen des

[1]) Hess, B. **63**, 518 (1930) u. a.
[2]) Freudenberg, Bruch u. Rau, B. **62**, 3078 (1929).

Lösungsmittels zustande kommen könnten. Wir haben daraufhin sowohl Dioxan als auch Eisessig in verschiedenen Reinheitsstufen angewandt, ohne den geringsten Einfluß auf die Gefrierpunktsdepressionen zu beobachten. Die in den reinsten Lösungsmitteln beobachteten Abweichungen von der theoretischen Depression waren zum Teil erheblich größer als die Entfernung des beobachteten vom theoretisch erreichbaren Schmelzpunkt betrug, so daß Lösungsmittel-verunreinigungen als Ursache des Anomalie-effektes nicht in Frage kommen.

2. An *irreversiblen chemischen Substanzänderungen*, die ein kleines Molekül vortäuschen, kommen nur zwei Möglichkeiten in Frage, Verkrackung und Solvolyse: Erstere ist bei den angewandten niederen Temperaturen äußerst unwahrscheinlich, letztere könnte nur den Effekt in Eisessig, nicht aber in dem chemisch inaktiven Dioxan erklären. Beide Möglichkeiten konnten dadurch exakt ausgeschlossen werden, daß 1. fast alle Substanzen bei der Darstellung aus Eisessig umkrystallisiert wurden und 2. aus der beschriebenen 5-proc. Lösung von III in Dioxan, also einer Lösung, die bereits einen Anomalie-effekt von fast 0,5° gegeben hatte, die ursprüngliche Substanz in guter Ausbeute und völliger Reinheit regeneriert werden konnte.

3. *Radikal- und elektrolytische Dissoziation* stellen schließlich eine letzte Möglichkeit dar, von den Substanzen aus die anormalen Depressionen zu erklären. Erstere kann jedoch der ganzen Natur der untersuchten Verbindungen nach als ausgeschlossen gelten, vor allem fehlt der immer mit der Bildung organischer Radikale verbundene Farbeffekt, und es müßte der Übergang zwischen den einzelnen Dissoziationsstufen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen. Auch wurden bisher niemals Radikaldissoziationen in 4, 5 oder gar 7 Teile beobachtet.

Auch eine elektrolytische Dissoziation erscheint von vornherein sehr unwahrscheinlich. Dagegen spricht, abgesehen davon, daß auch hier das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erfüllt sein müßte, 1. das gleichartige Verhalten aller Verbindungen in Eisessig und dem proteolytisch nahezu naktivem Dioxan, in dem keine auf bekannte Reaktionen zurückführbare Dissoziationsmöglichkeit der neutralen Moleküle V bis XI zu erkennen ist, 2. das gleichartige Verhalten dieser Neutralkörper mit den an sich dissoziationsfähigen Säuren und 3. diesem gegenüber die nicht erklärbaren Unterschiede zwischen den nieder- und hochmolekularen Säuren und den geradlinigen und verzweigten Molekülen.

Trotz dieser zahlreichen Gegenargumente haben wir diese Möglichkeit auch experimentell durch Leitfähigkeitsmessungen nachgeprüft, da sie im Falle des Cellobioseoctacetates von Hess[1]) als Erklärung für die auch hier auftretenden anormalen Depressionen herangezogen wurde, und eine grundsätzliche

[1]) B. **67**, 818 (1934).

Klärung dieser Frage wünschenswert erschien. Allerdings wurden die Messungen nur in Eisessig ausgeführt, da für Dioxan infolge seiner geringen Eigenleitfähigkeit zu komplizierte Apparaturen erforderlich gewesen wären.

Für die Leitfähigkeitsbestimmungen wurde eine, bis auf den Hochvakuummantel, der Gefrierpunktsapparatur analoge Apparatur verwandt, in die statt des Thermometers eine eingeschliffene Elektrode eingesetzt wurde, so daß die Füllung, Substanzauflösung, Verdünnung und Blindwertbestimmung genau wie oben unter Luftabschluß erfolgen konnte. Die Elektrode bestand aus zwei Platinblechen von 6 qcm Fläche und etwa $^1/_2$ mm Abstand und besaß infolgedessen eine Widerstandskapazität von nur $7{,}9 \cdot 10^{-3}$, so daß mit der üblichen Brückenanordnung, Widerständen von 10—100000 Ω und einem Telephon als Null-instrument Leitfähigkeiten bis herunter zu 10^{-8} Ω^{-1} mit einer Genauigkeit von etwa 3—5 Proc. gemessen werden konnten. Sämtliche Werte wurden durch Einstellen mit verschiedenen Widerständen bestätigt. Um unter mit den Gefrierpunktsmessungen vergleichbaren Bedingungen zu arbeiten, wurde die Leitfähigkeit bei 17°, statt der sonst üblichen 25°, bestimmt.

Tabelle 4.

Substanz	Konzentrationen in Gew.%	Konzentrationen in Mol/L.10^5	$\varkappa - \varkappa_0 . 10^9$ [1]	$\lambda . 10^4$
III	0,286	440	3,8	8,9
	0,237	364	2,1	5,9
	0,192	295	2,0	6,9
	0,113	178	1,7	10
	0,035	54	$<0{,}5$	<10
XI	0,097	61	16,3	270
	0,041	26	10,3	400
Natriumacetat	0,0534	620	686	1100
	0,0283	329	471	1430
	0,0145	168	325	1930
	0,0070	81,5	219	2680
	0,00103	11,9	84	7060
	0,00027	3,1	28	9100

Untersucht wurden lediglich die Substanzen III und XI, von denen erstere als einzige den vollen Übergang vom richtigen Mol.-Gew. zur vollständigen „Dissoziation" erleidet und letztere deshalb von Interesse ist, weil sie in 7 den Strom leitende Ionen zerfallen müßte. Von beiden Substanzen sind

[1]) $\varkappa_0$ schwankte, wie bereits auf S. 30 angegeben, zwischen 14 und 19.10^{-9} Ω^{-1}.

in Tab. 4 die in dem charakteristischen Konzentrationsgebiet von 0,03—0,3 Proc. gemessenen Werte zusammengestellt und mit den, einer Arbeit von Kolthoff und Willmann[1]) entnommenen Werten für Natriumacetat, also einer wirklich leitenden Substanz, verglichen.

Aus dieser Zusammenstellung geht ohne weiteres hervor, daß 1. die Leitfähigkeit der untersuchten Verbindungen ($\varkappa - \varkappa_0$) nur sehr klein ist (meistens kleiner als die Eigenleitfähigkeit des Eisessigs), und daß 2. vor allem diese Leitfähigkeit gerade in dem Konzentrationsgebiet, in dem bei III der Anomalieeffekt überhaupt erst auftritt, und bei XI sich die Zahl der Ionen verdoppeln sollte, ab- statt zunimmt. Auch die geringfügige Zunahme der λ-Werte entspricht nur der bei gleicher Verdünnung gleichen prozentualen Zunahme der Natriumacetat-werte.

Am entscheidensten ist jedoch der Vergleich mit den Natrium-acetatwerten: Stellt man einerseits die λ-Werte bei gleicher molarer Konzentration einander gegenüber, so liegen diese bei unsern Verbindungen etwa um 1—3 Zehnerpotenzen tiefer als bei normalen Salzen. Man müßte also bei Annahme einer vollständigen Dissoziation, unter Mitberücksichtigung der Zahl der Ionen, für XI eine etwa 50- und für III sogar eine etwa 1000-fach geringere Ionengeschwindigkeit annehmen, als beim Natriumacetat, um die geringe Leitfähigkeit zu erklären. Solche geringe Geschwindigkeiten sind aber bei niedermolekularen Ionen nicht bekannt. Demgegenüber ergibt sich auf der andern Seite aus dem Vergleich der Gewichtskonzentrationen bei gleichen $\varkappa$-Werten, daß die geringen Leitfähigkeiten von III und XI ohne Schwierigkeiten bereits durch analytisch kaum nachweisbare Beimengungen von 0,01 bzw. 0,15 Proc. dissoziierbaren Salzes erklärt werden können. Solche Verunreinigungen liegen aber durchaus im Bereich der Möglichkeit und stehen auch in bester Übereinstimmung mit der oben beschriebenen Zunahme der λ-Werte bei Abnahme der $\varkappa$-Werte, so daß das Vorliegen einer elektrolytischen Dissoziation eindeutig als ausgeschlossen gelten kann.

[1]) Am. Soc. **56**, 1010 (1934).

Auch für das Cellobiose-octacetat muß unter diesen Umständen die Möglichkeit einer elektrolytischen Dissoziation abgelehnt werden. Hier liegt ohne Zweifel das erste bisher beobachtete Auftreten des Anomalie-effektes bei 2-gliedrigen Molekülen vor:

Hess schließt aus einer Leitfähigkeitsdifferenz zwischen Maltose- und Cellobiose-octacetat von etwa 5 und zwischen Glucose- und Cellobiose-octacetat von nur $3.10^{-9}\,\Omega^{-1}$ auf vollständige Dissoziation. Das würde ebenfalls nur etwa $^1/_{100}$ der normalen Ionengeschwindigkeit entsprechen, auf der anderen Seite aber, selbst wenn man die volle Leitfähigkeitsdifferenz gegenüber reinem Eisessig von $10.10^{-9}\,\Omega^{-1}$ berücksichtigt, bereits durch eine Beimengung von 0,05—0,1% Natriumacetat erklärbar sein. Die eigenartige Leitfähigkeitskurve der Cellobiose könnte dann dadurch zustande kommen, daß Cellobiose- im Gegensatz zu Maltoseacetat meist in Gegenwart der viel stärker leitenden Schwefelsäure als Katalysator hergestellt wird, die eine viel steilere Leitfähigkeitszunahme mit steigender Verdünnung zeigt und z. B. in esterartiger Bindung, ohne Schwierigkeit als Verunreinigung denkbar ist.

4. Abscheidung von Mischphasen. Die einfachen kryoskopischen Gesetze gelten nur für die Auskrystallisation des reinen Lösungsmittels. Im Falle der Abscheidung von Mischphasen treten jedoch infolge der andersartigen Konzentrationsverschiebungen und Änderungen der Schmelzwärme unübersehbare Komplikationen auf, die für den beobachteten Anomalie-effekt verantwortlich gemacht werden könnten. Abgesehen davon, daß Hess für die hochmolekularen Cellulosederivate diese Möglichkeit durch Messung der osmotischen Effekte über die Dampfphase umgangen hat, haben wir sie auch für unsere Substanzen experimentell ausschließen können:

Die Untersuchung bereitete anfangs insofern Schwierigkeiten, als bei Versuchen, größere Mengen des Lösungsmittels im Eisbad auszufrieren, sich auch bei heftigstem Schütteln an der Gefäßwand eine Kystallschicht abscheidet, aus der die letzten Reste der gelösten Substanz nicht mehr herausdiffundieren können und mit abgeschieden werden, so daß anfangs das ausgefrorene Lösungsmittel immer substanzhaltig erschien. Diese Schwierigkeit ließ sich nur bei dem leicht unterkühlbaren Eisessig dadurch umgehen, daß erst stark unterkühlt und dann außerhalb des Bades durch Schütteln der ganze Kolbeninhalt auf einmal zur Krystallisation gebracht wurde. Die krystallisierte Eisessigmenge konnte dann aus Unterkühlung und Schmelzwärme leicht berechnet werden. Ein derartiger, in einem Rundkolben mit angeschmolzener Glasfrittnutsche ausgeführter Versuch hatte folgendes Ergebnis:

400 mg von Substanz VI in 400 g Eisessig (also einer Konzentration, bei der der Anomalie-effekt auftritt) wurden um 10° unterkühlt, so daß bei einem Verhältnis von spezifischer zu Schmelzwärme von nahezu $^1/_{100}$ etwa 40 g Eisessig auskrystallisierten. Gewicht der Krystalle + anhaftender Mutterlauge: 90 g, Gewicht nach 4-maligem Auswaschen mit 16° warmem Eisessig: 50 g, davon auf Grund des obigen Verhältnisses etwa 22 g noch ungeschmolzene Krystalle und 28 g anhaftende Waschflüssigkeit, die auf Grund einer Bestimmung im Filtrat 1,5 mg Substanz enthielten. Gesamtgehalt von Krystallen + anhaftender Flüssigkeit: 1,8 mg (nach dem Auftauen durch Eindampfen bestimmt). Gesamtmenge der durch Eindampfen zurückgewonnenen Substanz: 392 mg = 98 Proc. Die 22 g gefrorener Eisessig enthielten also nur 0,3 mg gelöste Substanz, etwa $^1/_{80}$ der ursprünglichen Konzentration, ein Wert, der durchaus im Bereich der Fehlergrenzen liegt.

5. *Nicht ideale Verdünnung.* Das Raoultsche Gesetz ist ein Grenzgesetz, das nur in idealer Verdünnung streng erfüllt ist. In konzentrierter Lösung dagegen treten neben der normalen, durch Entropieänderungen bedingten Verdünnungsarbeit noch sekundäre Effekte auf, die durch Änderungen der Solvathülle bei Konzentrationsänderungen, Assoziationseffekte usw. bedingt sein und erhebliche Abweichungen vom Raoultschen Gesetz bewirken können[1]). Auch derartige Effekte können zur Erklärung der von uns beobachteten Erscheinungen nicht herangezogen werden, denn unsere Effekte treten ja gerade erst im Gebiete großer Verdünnung auf und erreichen ihren Höchstwert durchweg erst in etwa 0,05-proc. Lösung, also einem Gebiet, das man praktisch bereits als ideale Verdünnung bezeichnen kann. Dies zeigt folgende einfache Durchrechnung:

Verbindung VII verhält sich in 0,025 proz., bzw. $^1/_{4000}$ normaler Lösung in Dioxan noch einwandfrei anormal. Diese Konzentration entspricht aber einem Gasdruck von nur etwa 4 mm Hg, bzw. es ist ein Molekül von etwa 30 Å Länge und 10 Å Breite in einem Lösungsmittelwürfel von 200 Å Kantenlänge gelöst. Das ist ungefähr dasselbe Verhältnis, als wenn sich ein Goldfischchen von 4 cm Länge in einem Aquarium von 10 Liter Wasser befindet, und es ist kaum anzunehmen, daß in einer solchen Verdünnung die Moleküle noch solche Kräfte aufeinander ausüben bzw. die Solvathüllen noch derart unvollkommen sind, daß dadurch Gefrierpunktsdepressionen bis zum Siebenfachen des theoretischen Wertes zustande kommen.

---

[1]) Vgl. auch S. 43 u. 44, Punkt 3 und 4.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Einer ausführlichen Diskussion des beobachteten Materials seien kurz die wichtigsten, in der Literatur beschriebenen analogen Erscheinungen vorangestellt, um etwaige Zusammenhänge mit berücksichtigen zu können:

1. Die Übereinstimmung mit den von Hess und Mitarbeitern an Cellulosederivaten beobachteten Verhältnissen ist in jeder Beziehung so vollkommen (Größe der Abweichung, Auftreten scheinbarer Dissoziationsstufen, Konzentrationsgebiete, Verzögerungserscheinungen usw.), daß es sich ohne Zweifel um den gleichen Effekt handelt und das reichhaltige, an Cellulosederivaten gesammelte Material voll und ganz zur Deutung des neuartigen Effektes mit herangezogen werden kann. Gleichzeitig dürfte durch unsere Versuchsergebnisse der frühere Streit um die Deutung dieses Effektes im Sinne kleiner Moleküle seinen endgültigen, und wohl auch befriedigenden Abschluß gefunden haben.

2. Staudinger und Mitarb.[1]) beobachten an Poly-anetholen und Poly-isopropylbenzolen ähnliche anormale Gefrierpunktsdepressionen, und zwar nur in Naphtalin, während in Benzol das normale Mol.-Gew. gefunden wird. Auch hier ist das Vorliegen eines analogen Effektes wahrscheinlich, doch ist die Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen nicht so vollständig, daß dies mit Sicherheit ausgesagt werden kann. Übereinstimmend ist die Abnahme des Mol.-Gew. mit steigender Verdünnung, ebenfalls hauptsächlich im Konzentrationsgebiet um 0,1 Proc., und in gewissem Sinne auch die Abhängigkeit von der Molekülform, abweichend dagegen der scheinbar stetige Abfall des Mol.-Gew. ohne Auftreten scheinbarer Dissoziationsstufen, das Auftreten von Mol.-Gew. auch unter denen eines Molekülbausteines und das Auftreten des Effektes im höhermolekularen Naphtalin gegenüber dem sich normal verhaltenden niedermolekularen Benzol.

Es ist beabsichtigt, auch hier durch Untersuchung niedermolekularer, synthetischer Modellsubstanzen zu versuchen, den Zusammenhang zwischen beiden Substanzgruppen aufzuklären.

3. Weiterhin haben K. H. Meyer und Lühdemann[2]) an einigen Wachsestern erheblich zu niedrige Mol.-Gew. beobachtet, die ebenfalls bis auf etwa $^1/_3$ des theoretischen Wertes heruntergingen. Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen treten diese Effekte aber nur in ziemlich konzentrierter Lösung auf und nehmen bei steigender Verdünnung bereits weit oberhalb des von uns untersuchten Konzentrationsgebietes bis auf den theoretischen Wert hin ab. Hier liegt ohne jeden Zweifel ein ganz anderer Effekt vor, demgegenüber ein scharfer Trennungsstrich gezogen werden muß.

---

[1]) Staudinger u. Dreher, A. **517**, 73 (1935); Staudinger, Kern u. Herrera, B. **68**, 2346 (1935).

[2]) Helv. **18**, 307 (1935).

4. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den von G. V. Schultze[1]) an Nitrocellulose beobachteten, und auch theoretisch gedeuteten, anormal großen osmotischen Drucken, die allerdings niemals auch nur größenordnungsmäßig die dem scheinbaren Mol.-Gew. einer oder mehrerer C_6-Gruppen entsprechende Werte erreichen. Auch diese Effekte nehmen mit steigender Konzentration zu und sind daher zweifellos auf andere Ursachen zurückzuführen.

Unter Berücksichtigung dieser Literaturangaben lassen sich die beobachteten Tatsachen zu folgenden, zunächst noch rein empirischen Gesetzmäßigkeiten zusammenfassen:

1. In Übereinstimmung mit der schon in der 1. Mitteilung ausgesprochenen Vermutung ergibt sich, daß der beobachtete Effekt lediglich von der Molekülform und nicht von der Molekülart abhängt. Er tritt nach den bisherigen Erfahrungen stets dann auf, wenn die Moleküle aus größeren ringförmigen Bausteinen bestehen, die durch Brückenatome miteinander verbunden sind, eine Form, die man vielleicht am besten als „Perlschnurform" bezeichnet, und ist unabhängig davon, ob die einzelnen Ringglieder durch Ätherbrücken (Kohlenhydrate), Esterbrücken (Depside) oder Paraffinketten (Polyanethole) miteinander verbunden sind. Der Anomalie-effekt selbst besteht dann darin, daß sich diese Perlschnur-moleküle bei einer Kettenlänge von mindestens 3 Gliedern (im Falle der Octacetyl-cellobiose sogar nur zwei) osmotisch so verhalten, als ob die einzelnen Bausteine, oder bei den Zwischenstufen auch Gruppen von Bausteinen, selbständige Moleküle wären. Man kann also direkt von einem osmotischen „Perlschnur-effekt" sprechen.

Eine weitere Abhängigkeit von der Molekülform ist darin zu sehen, daß dieser Perlschnureffekt nur von geradlinigen, nicht aber von den sonst völlig gleichartig aufgebauten verzweigten Molekülen gegeben wird. Erst wenn die Länge der Verzweigungen wieder 3 Glieder erreicht, treten erneut anormale Depressionen, wenn auch in abgeschwächtem Maße, auf.

2. Es besteht ein, allerdings noch nicht völlig durchsichtiger Einfluß des Lösungsmittels, der ebenfalls nicht von der chemischen Natur abhängig ist, denn der Effekt wurde bisher in so verschiedenen Lösungsmitteln, wie Wasser, Eisessig,

---

[1]) Z. phys. Ch. A. **176**, 317 (1936).

Dioxan und Naphtalin (Polyanethole) beobachtet. Unwirksam ist demgegenüber lediglich Bromoform. Der einzige bisher erkennbare Unterschied besteht in dem höheren Mol.-Gew. des Bromoforms, so daß sich anscheinend die ebenfalls schon früher ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß der Perlschnur-effekt nur dann auftritt, wenn das Mol.-Gew. des Lösungsmittels kleiner ist, als das durchschnittliche Bausteingewicht.

Gegen diese Auffassung spricht bisher nur das anormale Verhalten der Polyanethole in Naphtalin gegenüber dem normalen Verhalten in Benzol. Vielleicht spielen hier die im nächsten Punkt beschriebenen Temperatureffekte eine Rolle, so daß Gefrierpunktsmessungen in Naphtalin und Benzol nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Wenn auch nicht prinzipiell, so besteht doch vielleicht graduell eine gewisse Abhängigkeit des Effektes von der Verwandtschaft der Substanz zum Lösungsmittel. Z. B. zeigen in Eisessig die mehr esterartigen Verbindungen VI und XI in erwarteter Weise den Anomalie-effekt, während sich die ähnlich gebauten, mehr ätherartigen Verbindungen V und X normal verhalten bzw. erst in größerer Verdünnung und zu einer, einem höheren Mol.-Gew. entsprechenden Zwischenstufe „dissoziieren". Umgekehrt verhält sich in Dioxan XI normal und X „dissoziiert".

3. Als letzte wichtige Gesetzmäßigkeit ergibt sich das Auftreten scharf ausgeprägter, teilweise über ein breites Konzentrationsgebiet konstanter Zwischenstufen, die einfachen Bruchteilen des wirklichen Mol.-Gew. entsprechen und übereinstimmend bei sämtlichen Substanzen und Lösungsmitteln in etwa 0,1—0,05-proc. Lösung zu der höchsten erreichten Stufe übergehen. Dieser Übergang ähnelt in seinem äußeren Habitus viel eher einem Phasenübergang, als einer Dissoziations- oder sonstigen chemischen Reaktion, ein Bild, das in guter Übereinstimmung mit einigen weiteren, von Hess[1]) mitgeteilten Beobachtungen steht: So verläuft der bei acetylierten Cellodextrinen zeitlich verfolgbare Übergang nicht im Sinne einer mono- oder bimolekularen Reaktion, sondern ebenfalls in einer S-förmigen Kurve, und es tritt eine Art Keimbildungs-effekt auf, indem eine Lösung, in der einmal der Perlschnureffekt aufgetreten war, nach Konzentrierung und Rückumwandlung in den Normalzustand, bei erneuter Verdünnung viel rascher „dissoziiert".

[1]) A. **504**, 81 (1933).

Man kann danach, vorläufig natürlich nur rein formal, direkt von einem, einer bestimmten Temperatur zugeordneten, osmotischen Umwandlungsdruck sprechen, bei dem verschiedene Lösungszustände ineinander übergehen. Dieser Druck beträgt z. B. bei III etwa 55 mm Hg für die erste Stufe und etwa 32 mm Hg für die zweite Stufe, bei X und XI entsprechend für die zweite Stufe 29 und 41 mm Hg. Aus der Tatsache, daß bei erhöhter Temperatur der Zustand vollständiger „Dissoziation" auch in größerer Konzentration stabil ist, also der Umwandlungsdruck steigt, kann man schließen, daß die Umwandlung in den Zustand höheren Druckes, ähnlich wie die Verdampfung, Wärmezufuhr erfordert.

Versuche, auf Grund dieses Materials bereits jetzt eine umfassende Theorie des beobachteten Effektes aufzustellen, erscheint bei der Kompliziertheit und Neuartigkeit der Erscheinungen verfrüht. Es sollen daher im folgenden nur einige Gedanken und Arbeitshypothesen entwickelt werden, in welcher Richtung eine weitere Klärung der Verhältnisse zu erwarten ist.

Eine erste Möglichkeit der Weiterarbeit ergibt sich aus der oben gegebenen Definition des Begriffes „Perlschnureffekt". Es ist ein unbedingtes Erfordernis, auch andere Substanzgruppen (z. B. den Poly-anetholen analoge, niedermolekulare Verbindungen) und Lösungsmittel auf das Auftreten anormaler Effekte hin zu untersuchen, um zu sehen, bis zu welcher Grenze die hier angenommene Abhängigkeit von der Molekülform und dem Mol.-Gew.-Verhältnis von Lösungsmittel zu Molekülbaustein tatsächlich verwirklicht ist.

Sollte sich hierbei unsere Annahme bestätigen, so liegt es natürlich nahe, den Perlschnur-effekt auch kinetisch so zu erklären, daß sich die einzelnen Molekülbausteine wie freie Moleküle verhalten. Man könnte sich das etwa so vorstellen, daß die einzelnen Ringglieder, oder bei den Zwischenstufen auch Gruppen von Gliedern, die auf Grund ihrer Freiheitsgrade beim Wärmeaustausch mit dem Lösungsmittel aufgenommenen Energiebeträge schneller wieder mit dem Lösungsmittel austauschen, als sie durch die relativ kleinen Brücken über das ganze Molekül verteilt werden.

Diese Hypothese hätte vor allem den Vorteil der Einfachheit und der Zurückführung des Effektes auf bekannte Vorstellungen. Sie würde befriedigend erklären: Den gewiß nicht zufälligen Endwert[1]) der scheinbaren Dissoziation beim Erreichen des durchschnittlichen Baustein-

[1]) Als einzige Ausnahme beobachten Staudinger u. Mitarbeiter (a. a. O.) an Polyanetholen Mol.-Gew., die unter denen eines Bausteines liegen.

gewichtes, die Höhe der scharf definierten Zwischenstufen, die in einfachen Zahlenverhältnissen zum Molekular- bzw. Baustein-Gewicht stehen, und das Verschwinden des Effektes, wenn die Lösungsmittelmoleküle schwerer werden, als der Baustein, wie z. B. in Bromoform. In gleichem Sinne wäre erklärlich die Notwendigkeit des Vorhandenseins perlschnurartiger Moleküle, da bei normalen Fadenmolekülen die CH_2-Bausteine für jedes Lösungsmittel zu klein sind, um kinetisch selbständig zu wirken.

Es sprechen aber auch einige wichtige Tatsachen dagegen. Einmal ist zwar die Höhe, nicht aber das Auftreten der Zwischenstufen in Abhängigkeit von der Konzentration befriedigend zu erklären. Wenn überhaupt eine Konzentrationsabhängigkeit vorhanden ist, so sollte man viel eher einen stetigen Übergang erwarten. Dann ist aber vor allem diese Hypothese thermodynamisch schwer zu deuten. Nach E. Hückel[1]) kommt der osmotische Druck auf rein statistische Weise dadurch zustande, daß beim Konzentrieren, also der Abscheidung des reinen Lösungsmittels, eine Auswählarbeit geleistet werden muß, indem jedes x-te Molekül die Lösung nicht verlassen kann. Da nun aber die einzelnen Bausteine, z. B. in einem 7-gliedrigen Molekül, stets miteinander verbunden sind, können sie im Sinne dieser Vorstellung nur n, nicht aber, wie es für das Zustandekommen des Perlschnureffektes erforderlich wäre, $7 \cdot n$ beliebige Stellen des gerade betrachteten Raumes einnehmen. Hier klafft noch eine wesentliche Lücke.

Man muß also grundsätzlich auch mit der Möglichkeit rechnen, daß der Effekt auf ganz andere Weise zustande kommt und nur zufällig von dieser Größenordnung ist. Da jedoch bei der Unklarheit, die zur Zeit noch immer über das Wesen der osmotischen Erscheinungen selbst besteht, eine Entscheidung, auch in negativem Sinne, nicht gefällt werden kann, soll zunächst an dieser einfachen Vorstellung, die sich als Arbeitshypothese so fruchtbar erwiesen hat, festgehalten werden.

Eine weitere Möglichkeit, dem Wesen des neuen Effektes näher zu kommen, ist in der Untersuchung der Zwischenstufen und deren eigenartigem Übergang ineinander gegeben. Eine Erklärung, wie die beschriebenen Umwandlungen von zweifellos vorhandenen verschiedenen Lösungszuständen in homogener Phase zustande kommen können, kann zwar noch nicht gegeben werden, da, wenigstens soweit uns bekannt ist, irgendwelche Analogiefälle bisher nicht beobachtet wurden. Wir möchten trotzdem die Ähnlichkeit dieser Umwandlungen mit Übergängen von Aggregatzuständen weiterhin im Auge

[1]) Z. El. Ch. **42**, 753 (1936).

behalten und beabsichtigen, vor allem in dieser Richtung weiter zu arbeiten. Insbesondere erscheint es notwendig, einmal durch Verwendung vom Schmelzpunkt unabhängiger, osmotischer Methoden die Temperatur-abhängigkeit des Umwandlungsdruckes und damit die Wärmetönung der Umwandlung zu messen, und dann zu versuchen, derartige Übergänge auch in größeren Konzentrationen aufzufinden und bei der hier viel geringeren Fehlergrenze festzustellen, wie streng diese Analogie zu den Phasenübergängen erfüllt ist, bzw. wie weit die in Fig. 2—4 zunächst scharf angenommenen Ecken im Sinne von S-Kurven abgerundet werden müssen.

Die Untersuchung wird in den verschiedenen angegebenen Richtungen fortgesetzt, und wir bitten, uns hier weiterhin dieses Arbeitsgebiet zu überlassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie der Münchner Universitätsgesellschaft und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sind wir für Gewährung von Arbeitsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

Versuche.

1. Darstellung der Säure-chloride.

Die Säurechloride wurden im Gegensatz zu E. Fischer nach der bequemeren Thionylchlorid-methode hergestellt. Nach 2-stündigem Kochen am Rückfluß war im allgemeinen die Chlorwasserstoff-entwicklung beendet, und das nach dem Abdampfen des Thionylchlorids i. V. auf dem Dampfbad hinterbleibende Rohprodukt krystallisierte meistens bereits spontan aus und war nach 2—3-maliger Umkrystallisation völlig rein.

Das Thionylchlorid muß *rein* sein; bei der Verwendung des technischen Präparates wurde häufig weitgehende Verfärbung und Verkohlung beobachtet.

α-Trimethyl-β-diacetyl-digalloyl-chlorid: Aus 40 g Säure (II) entstanden nach Abdampfen des Thionylchlorides 43 g Rohprodukt, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Benzin (Siedep. 110 bis 120°) 37 g reine Substanz lieferten. Schmelzp. 166°.

5,100 mg Subst.: 1,56 mg AgCl.

$C_{21}H_{19}O_{10}Cl$ Ber. Cl 7,61 Gef. Cl 7,57.

Pentacetyl-digalloyl-chlorid: 30 g Pentacetyl-digallussäure[1]) hinterließen nach Abdampfen des Thionyl-chlorides ein schnell krystallisierendes

[1]) E. Fischer u. Mitarbeiter, B. 51, 59 (1918).

gelbes Öl, das durch Auflösen in Aceton und Zugabe von Äther bis zur leichten Trübung 2-mal umkrystallisiert wurde. Reinausbeute: 25 g; Schmelzp. 173°.

α-Trimethyl-β,γ-tetracetyl-trigalloyl-chlorid: 25 g von Säure III ergaben 27 g Rohprodukt, das mehrmals aus viel Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert wurde. Reinausbeute 18,5 g; Schmelzp. 167°.

2. Ausführung der Synthese.

Es wurde in Anlehnung an die Vorschrift von E. Fischer[1]) folgendermaßen verfahren:

a) *Säuren* (*Substanz II—IV*): 1 Mol Diacetylgallussäure[2]) wird in der zur Lösung notwendigen Menge Aceton gelöst und mit 1 n-Natronlauge genau neutralisiert. Zu dieser Lösung werden nach Innenkühlung auf — 5° unter kräftigem Turbinieren innerhalb 10 Minuten aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig je 1 Mol des betreffenden Säurechlorides (ebenfalls in der zur Lösung gerade notwendigen Menge Aceton gelöst) und $^n/_1$-Natronlauge[3]) zugetropft und dann der ganze Ansatz bis zur Erreichung des Neutralpunktes noch etwa $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch Eingießen in viel Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird die Substanz zunächst ölig abgeschieden, sie erstarrt jedoch nach mehrstündigem Stehen und öfterem Durcharbeiten mit dem Glasstab zu einer bröckeligen Masse, die sich leicht absaugen und trocknen läßt. Die Umkrystallisation erfolgte meist aus Eisessig, in einem Fall aus Dioxan.

b) *Neutralkörper* (*V bis XI*): Da in diesem Fall das neutrale Hydrochinon und Phloroglucin als phenolische Komponente fungierten, fiel die anfängliche Neutralisation fort, und die Synthese wurde so ausgeführt, daß das Säurechlorid und Phenol gemeinsam in Aceton gelöst und hierzu unter den oben angegebenen Bedingungen nur die zur Kuppelung erforderliche Menge $^n/_1$-Natronlauge zutropfen gelassen wurde. Aufarbeitung wie oben.

Substanzen mit etwas zu niedrigem Acetyl-gehalt konnten durch 10-minütliches Kochen mit Pyridin-Essigsäureanhydrid und anschließendes Eindampfen i. V. reacetyliert werden. Ähnlich konnten bei den reinen Äthern mindermethylierte Substanzen durch Behandeln mit Diazomethan in Dioxan auf den vollen Methoxylgehalt gebracht werden.

α-Trimethyl-β-diacetal-digallussäure (*II*): 21,6 g Diacetyl-gallussäure und 18 g Trimethyl-galloyl-chlorid ergaben 36 g Rohprodukt und

---

[1]) B. **51**, 45 (1918).

[2]) A. a. O., S. 56.

[3]) Am besten löst man die berechnete Menge Natriumhydroxyd zu dem gleichen Volumen wie das Säurechlorid, da sich dann das gleichmäßige Zutropfen am besten einregulieren läßt.

nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig 30 g reine Substanz. Schmelzp. 218°.

Methoxylbestg.: 4,817 mg Subst. 6,67 ccm Thiosulfat (n = 0,02891).

$C_{18}H_{11}O_8(OCH_3)_3$ Ber. OCH_3 20,75 Gef. OCH_3 20,67.

Acetylbestg.: 11,285 mg Subst. 4,97 ccm KOH (n = 0,01).

$C_{17}H_{14}O_9(CH_3CO)_2$ Ber. CH_3CO 19,3 Gef. CH_3CO 18,95.

Äquivalentgew.-Bestg.[1]): 1,00 g Subst. 4,21 ccm Na-OCH_3 (n = 0,522).

$C_{21}H_{20}O_{11}$ Ber. Äqu. 448 Gef. Äqu. 454.

α-Trimethyl-β,γ-tetracetyl-trigallussäure (*III*): Aus 10,9 g Diacetylgallussäure und 20 g α-Trimethyl-β-diacetyl-digalloylchlorid wurden 27 g Rohprodukt erhalten, die nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig 15 g Reinausbeute ergaben. Schmelzp. 223—224°.

Methoxyl: 3,900 mg Subst. 3,20 ccm Thiosulfat (n = 0,03331).

$C_{29}H_{19}O_{14}(OCH_3)_3$ Ber. OCH_3 13,6 Gef. OCH_3 14,1.

Acetyl: 4,888 mg Subst. 2,88 ccm KOH (n = 0,01).

$C_{24}H_{16}O_{13}(CH_3CO)_4$ Ber. CH_3CO 25,2 Gef. CH_3CO 25,3.

Äquivalent: 1,00 g Subst. 2,81 ccm Na-OCH_3 (n = 0,522).

$C_{32}H_{28}O_{17}$ Ber. Äqu. 684 Gef. Äqu. 682.

α-Trimethyl-β,γ,δ-hexacetyl-tetragallussäure (*IV*): 6,7 g Diacetylgallussäure und 18,5 g α-Trimethyl-β,γ-tetracetyl-trigalloyl-chlorid ergaben 21 g Rohprodukt. Reinausbeute nach 4-maligem Umkrystallisieren aus viel Eisessig: 8 g. Schmelzp. 235°.

Methoxyl: 4,539 mg Subst. 2,59 ccm Thiosulfat (n = 0,03331).

$C_{40}H_{27}O_{20}(OCH_3)_3$ Ber. OCH_3 10,1 Gef. OCH_3 9,83.

Acetyl: 9,951 mg Subst. 6,59 ccm KOH (n = 0,01).

$C_{31}H_{18}O_{17}(CH_3CO)_6$ Ber. CH_3CO 28,05 Gef. CH_3CO 28,45.

Äquivalent: 0,50 g Subst. 1,02 ccm Na-OCH_3 (n = 0,522).

$C_{43}H_{36}O_{23}$ Ber. Äqu. 920 Gef. Äqu. 938.

Di-(trimethyl-galloyl)-hydrochinon (*V*): Aus 10 g Trimethyl-galloylchlorid und 2,4 g Hydrochinon wurden nach Vorschrift b) 7 g Rohprodukt erhalten, das nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 224° schmolz. Ausbeute 3,5 g.

Methoxyl: 3,693 mg Subst. 9,38 ccm Thiosulfat (n = 0,02884).

$C_{20}H_8O_4(OCH_3)_6$ Ber. OCH_3 37,35 Gef. OCH_3 37,7.

---

[1]) Betreffs Ausführung der Titration vgl. S. 53, Abschnitt 3.

Äquivalent: 0,298 g Subst. 0,09 ccm $Na\text{-}OCH_3$ (n = 0,522).

$C_{26}H_{26}O_{10}$ Ber. Äqu. ∞ Gef. Äqu. 6340
Trimethyl-gallussäure „ „ 212 „ Beimengung: 3,3% als mögliche Verunreinigung.

Di-(triacetyl-galloyl)-hydrochinon (*VI*): 40 g Triacetyl-galloyl-chlorid und 14,5 g Hydrochinon ergaben 45 g Rohprodukt und nach Umkrystallisieren aus Eisessig bis zur Schmelzpunktskonstanz 15 g reine Substanz. Schmelzp. 250°.

Acetyl: 9,709 mg Subst. 8,89 ccm KOH (n = 0,01).

$C_{20}H_8O_{10}(CH_3CO)_6$ Ber. CH_3CO 38,8 Gef. CH_3CO 39,35.

Äquivalent: 0,300 g Subst. 0,24 ccm $Na\text{-}OCH_3$ (n = 0,522).

$C_{32}H_{26}O_{16}$ Ber. Äqu. ∞ Gef. Äqu. 2400
Triacetyl-gallussäure „ „ 296 „ Beimengung: 8% als mögliche Verunreinigung.

Di-(α-trimethyl-β-diacetyl-digalloyl)-hydrochinon (*VII*): 6 g α-Trimethyl-β-diacetyl-digalloyl-chlorid und 0,7 g Hydrochinon ergaben 6 g Rohprodukt, die sich kaum mehr aus Eisessig, doch befriedigend aus Dioxan umkrystallisieren ließen. Die Krystallisation geschah allerdings erheblich langsamer (innerhalb 1—2 Tagen), als bei sämtlichen bisher beschriebenen Verbindungen, und es wurden nur äußerst fein krystalline Niederschläge erhalten. Reinausbeute 2,5 g. Schmelzp. 248°.

Methoxyl: 4,219 mg Subst. 7,74 ccm Thiosulfat (n = 0,0200).

$C_{42}H_{24}O_{16}(OCH_3)_6$ Ber. OCH_3 19,18 Gef. OCH_3 18,95.

Acetyl: 10,746 mg Subst. 4,65 ccm KOH (n = 0,01).

$C_{40}H_{30}O_{22}(CH_3CO)_4$ Ber. CH_3CO 17,73 Gef. CH_3CO 18,60.

Äquivalent: 0,379 mg Subst. < 0,01 ccm $Na\text{-}OCH_3$ (n = 0,522).

$C_{48}H_{42}O_{22}$ Ber. Äqu. ∞ Gef. Äqu. > 70000
Trimethyl-diacetyl-digallussäure „ „ 448 „ Beimengung: < 1% als mögliche Verunreinigung.

Tri-(trimethyl-galloyl)-phloroglucin (*VIII*): 30 g Trimethyl-galloyl-chlorid und 5,5 g Phloroglucin lieferten beim Verdünnen mit Wasser sofort ein krystallines Material (28 g, Schmelzp. 173°), das nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 178° konstant schmolz, doch einen zu geringen Methoxylgehalt hatte. Reinausbeute nach Nachmethylieren mit Diazomethan-Dioxan und weiterer Umkrystallisation: 6 g. Schmelzp. 180°.

Methoxyl: 4,349 mg Subst. 16,63 ccm Thiosulfat (n = 0,0200).

$C_{27}H_9O_6(OCH_3)_9$ Ber. OCH_3 39,4 Gef. OCH_3 39,55.

Äquivalent: 0,370 g Subst. 0,09 ccm $Na\text{-}OCH_3$ (n = 0,522).

$C_{36}H_{36}O_{15}$ Ber. Äqu. ∞ Äqu. 7900
Trimethyl-gallussäure „ „ 212 „ Beimengung: 2,7% als mögliche Verunreinigung.

Tri-(triacetyl-galloyl)-phloroglucin (*IX*): 29 g Triacetyl-galloyl-chlorid und 3,9 g Phloroglucin gaben 30 g Rohprodukt, das 3-mal aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Reinausbeute 15 g. Schmelzp. 210°.

Acetyl: 10,256 mg Subst. 9,42 ccm KOH (n = 0,01).

$C_{27}H_9O_{15}(CH_3CO)_9$ Ber. CH_3CO 40,3 Gef. CH_3CO 39,5.

Äquivalent: 1,00 g Subst. 0,25 ccm Na-OCH_3 (n = 0,522).

$C_{45}H_{36}O_{24}$ Ber. Äqu. ∞ Gef. Äqu. 7700
Triacetyl-gallussäure „ „ 296 „ Beimengung: 4% als mögliche Verunreinigung.

Tri-(α-trimethyl-β-diacetyl-digalloyl)-phloroglucin (*X*): Aus 20 g α-Trimethyl-β-diacetyl-digalloyl-chlorid und 1,8 g Phloroglucin wurden 20 g Rohprodukt erhalten, die aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen waren. Zur Reinigung durch Umfällen wurde in der etwa 20 fachen Menge Aceton gelöst und vorsichtig bis zur beginnenden Trübung Äther zugesetzt. Über Nacht im Eisschrank schied sich dann die Substanz, äußerlich täuschend einer Krystallisation ähnlich, als körnige Masse an den Gefäßwänden ab, die sich leicht absaugen ließ und mit Äther nachgewaschen wurde. Die amorphe Natur ergab sich, abgesehen von dem Fehlen jeglicher Krystallstruktur auch unter dem Polarisationsmikroskop, eindeutig aus dem Fehlen eines scharfen Schmelzpunktes, statt dessen nur ein bedeutend tiefer als die Schmelzpunkte sämtlicher anderer Substanzen liegendes, etwa 20—30° breites Erweichungsintervall beobachtet wurde. Durch 3—4-maliges Umfällen konnte dieses Erweichungsintervall von etwa 100—130° auf den konstanten Wert von 150—175° gebracht werden. Reinausbeute: 5 g.

Methoxyl: 2,933 mg Subst. 3,27 ccm Thiosulfat (n = 0,03331).

$C_{60}H_{33}O_{24}(OCH_3)_9$ Ber. OCH_3 19,7 Gef. OCH_3 19,2.

Acetyl: 9,970 mg Subst. 4,23 ccm KOH (n = 0,01).

$C_{57}H_{42}O_{27}(CH_3CO)_6$ Ber. CH_3CO 18,22 Gef. CH_3O 18,24.

Äquivalent: 0,507 g Subst. 0,16 ccm Na-OCH_3 (n = 0,522).

$C_{69}H_{60}O_{33}$ Ber. Äqu. ∞ Gef. Äqu. 6100
Trimethyl-diacetyl-digallussäure „ „ 448 „ Beimengung: 7,5% als mögliche Verunreinigung.

Tri-(pentacetyl-digalloyl)-phloroglucin (*XI*): Aus 27,8 g Pentacetyl-digalloyl-chlorid und 2,12 g Phloroglucin wurde 25 g, ebenfalls nicht krystallisierendes Rohprodukt gewonnen. Durch 4-maliges Umfällen mit Aceton-Äther in der angegebenen Weise stieg der Erweichungspunkt ebenfalls auf etwa 150—175° an. Reinausbeute: 5 g.

Acetyl: 8,000 mg Subst. 7,13 ccm KOH (n = 0,01).

$C_{48}H_{15}O_{27}(CH_3CO)_{15}$ Ber. CH_3CO 38,65 Gef. CH_3CO 38,3.

Äquivalent: 0,337 g Subst. 0,14 ccm Na-OCH_3 (n = 0,522).

$C_{78}H_{60}O_{42}$	Ber.	Äqu.	∞	Gef.	Äqu. 4600
Pentacetyl-digallussäure	„	„	532	„	Beimengung: 11 %

als mögliche Verunreinigung.

3. Ausführung der Alkoholat-titration.

Zur Ausführung der Äquivalentgewichtsbestimmung wurden 0,3 bis 1 g Substanz in etwa der 25fachen Menge Chloroform gelöst, mit dem gleichen Volumen Methanol versetzt und der angegebenen Natriummethylat-lösung titriert. Der Umschlagspunkt konnte am schärfsten durch Tüpfeln auf feuchtem, blauem und rotem Lackmuspapier nebeneinander ermittelt werden, da andere Indikatoren infolge des weniger scharfen Umschlagspunktes in alkoholischer Lösung und Trübung durch ausgefallene Natriumsalze mehr oder weniger versagten. Nach jeder Titration wurde von dem gleich zusammengesetzten Methanol-Chloroform-Gemisch der Blindwert ermittelt und abgezogen. Die Fehlergrenze betrug maximal einen Tropfen (0,02 ccm).

Lebenslauf

Am 12 Januar 1912 wurde ich als Sohn des Univ
sitätsprofessors Dr. Julius Fessler und seiner E
frau Margarete, geb. Otto, zu München geboren. I
besuchte in München 4 Jahre die Volksschule, dan
anschließend 2 Jahre das humanistische Gymnasium
Metten bei Deggendorf. Die dritte Klasse besuch
ich am Maximiliansgymnasium in München und wechs
te dann auf das Alte Realgymnasium über, wo ich
nach 6 Jahren das Reifezeugnis im März 1933 erhi
Im Sommersemester 1933 begann ich das Chemiestud
an der Universität München, wo ich im Sommerseme
1936 das erste Verbandsexamen bestand. Nach Abl
gung des zweiten Verbandsexamens im Wintersemest
1937/38 begann ich mit der Ausführung vorliegend
Arbeit, die ich wegen Einberufung zum Heeresdien
vorzeitig abbrechen musste.